

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ НА ГОРЕНИЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОХОВ

Г. Н. Леонов

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул
vmmm@stmp.ru

Рассмотрены вопросы, связанные с механизмом влияния несвязной пористости конденсированной фазы нитроцеллюлозных порохов на линейную скорость горения в условиях роста давления. На основе экспериментальных данных представлена модель изменения линейной скорости горения с учетом уплотнения пороховых элементов, которое ведет к нелинейной зависимости скорости горения от давления. Отмечено нетривиальное поведение температурного коэффициента линейной скорости горения в условиях роста давления в различных диапазонах начальных температур.

Ключевые слова: линейная скорость горения, пористость, размер пор, эффективная поверхность горения, температурный коэффициент скорости горения.

Горение порохов на основе нитроцеллюлозы (НЦ-пороха) представляет собой сложный физико-химический процесс. Если рассматривать артиллерийские пороха, в частности пироксилиновые, то некоторые экспериментальные данные по закономерностям их горения трудно объяснить на основе имеющихся представлений о механизме горения этого класса порохов [1–5]. Так, могут наблюдаться довольно существенные различия в скоростях горения одной марки пороха при постоянном или практически постоянном химическом составе, в то время как результаты термодинамического расчета дают практически одинаковые энергетические характеристики и составы конечных продуктов горения. Кроме того, наблюдается непропорциональное изменение скорости горения от остаточной концентрации воды и летучего растворителя, а также ряд других фактов [1–3]. По-видимому, все это может быть связано не столько с энергетической стороной процесса горения, сколько с другими факторами, влияние которых начинает сказываться при протекании процесса горения при высоких давлениях. Среди факторов, которые никак образом не учитываются в теоретических описаниях горения порохов, — структура конденсированной фазы. И тепловая теория Я. Б. Зельдовича, и другие теории применительно к бездымным порохам рассматривают конденсированную фазу как гомогенное, сплошное анизотропное твердое тело. В то же время практи-

ка показывает, что это далеко не так [1]. Общеизвестно, что структура твердых тел образуется в процессе их формирования. Формирование структуры топливных элементов из НЦ-порохов зависит от сырья и технологии изготовления топливных элементов.

Скорость горения НЦ-порохов может быть задана степенным законом

$$u(p) = u_1 p^\nu. \quad (1)$$

При высоких давлениях, основываясь на экспериментальных данных, для непористых НЦ-порохов в законе (1) можно принять $\nu = 1$, а численные значения величины $u_1 = \text{const}$ задаются рецептурой [1–5].

Структура конденсированной фазы топливных элементов НЦ-порохов во многом определяется как технологией изготовления пороховых элементов, так и исходной структурой целлюлозы и ее производной, т. е. нитроцеллюлозой, ввиду того, что основные морфологические параметры структуры волокон целлюлозы сохраняются и в НЦ. Удельная площадь поверхности волокон НЦ может колебаться от 2 до 11 м²/г в зависимости от степени нитрации и природы исходного сырья [6]. Кроме того, растворимость НЦ в растворителях и пластификаторах, применяемых для штатных артиллерийских НЦ-порохов, зависит от содержания азота в НЦ. Так как в любой партии НЦ имеется существенный разброс по содержанию азота (химическая неоднородность),

то исходная структура, прежде всего нерастворимой части, всегда сохраняется в топливных элементах. Необходимо отметить, что технология изготовления топливных элементов пироксилиновых порохов предполагает удаление летучего растворителя и порообразователей, что также приводит к образованию не гомогенной, а пористой структуры за счет неполой и неравномерной усадки топливных элементов и за счет пустот порообразователя. Таким образом, структура конденсированной фазы определяется двумя факторами: исходным сырьем и технологией изготовления топливных элементов. Следовательно, структура этой фазы НЦ-порохов всегда будет гетерогенной из-за химических и физических неоднородностей. При этом основным фактором, который определяет гетерогенность конденсированной фазы, является пористость. Условно ее можно разделить на три вида в зависимости от размеров и природы образования: $R_0^{(1)} \leq 0.1$ мкм — пористость $\eta_0^{(1)}$ волокон НЦ; $0.1 \leq R_0^{(2)} \leq 10$ мкм — технологическая пористость $\eta_0^{(2)}$; $R_0^{(3)} \geq 10$ мкм — технологическая пористость за счет порообразователей $\eta_0^{(3)}$. Каждый вид пористости влияет на скорость горения по собственному механизму, и это влияние определяется прежде всего соотношением между характерными размерами пор $R_0^{(i)}$ и величиной прогретого слоя $\Delta = a/u$ при соответствующем давлении горения. Пористость $\eta_0^{(1)}$ и частично $\eta_0^{(2)}$ определяют термическое разложение конденсированной фазы в узком приповерхностном слое δx_c , где идет ее разрушение как континуума (твердого тела) по топохимическому механизму на внутренних поверхностях [4, 7]. В данной работе рассматривается влияние пористости, размеры которой при высоких давлениях соизмеримы или больше толщины прогретого слоя Δ , т. е. при которой $2R_0^{(i)} \geq \Delta$.

В силу геометрического закона горения [1, 2] выполнение условия $2R_0^{(i)} \geq \Delta$ приводит к неровному и изрытому, кратерообразному, характеру поверхности горения. Анализ фотографий поверхности горения топливных элементов пористых НЦ-порохов, приведенных на рис. 1, подтверждает соответствие реальности данной геометрической модели. Образцы получены после сброса давления при горении в манометри-



Рис. 1. Поверхность горения пороха Н (а) и пироксилинового пороха (б), предварительно уплотненного при $p = 800$ атм и $T = 100$ °С с плотности 1.49 до 1.59 г/см³ (в — тот же порошок плотностью 1.49 г/см³)

ческой бомбе. Сброс давления начинается при $p \approx 1200$ атм.

В предположении полной газонепроницаемости конденсированной фазы в работах [8, 9] предложена геометрическая модель горения, которая в первом приближении показала существенное влияние пористости на линейную скорость горения пористых НЦ-порохов. Однако полной газонепроницаемости конденсированных систем на основе НЦ не существует. По данным работ [7, 10] изменение пористости конденсированной фазы всего на 10 % может привести к увеличению газопроницаемости с 10^{-6} до 10^{-2} Дарси, т. е. на четыре порядка (1 Дарси = 1 Д \approx 1 мкм²). Введем в рассмотрение относительную скорость горения $\xi = u_n/u_0$, где u_n — скорость горения пористого НЦ-пороха; u_0 — скорость горения непористого НЦ-пороха той же рецептуры. В этом случае относительная скорость горения ξ может быть выражена соотношением [10]

$$\xi = \frac{1}{1 - \eta_0} (1 + \Delta \bar{S}). \quad (2)$$

Здесь η_0 — пористость конденсированной фазы, $\Delta \bar{S}$ — относительное увеличение горячей поверхности за счет горения по порам. При подходе фронта горения к единичной поре она может воспламениться либо мгновенно, либо с некоторой задержкой. Число пор, участвующих

в горении на единице поверхности определяется общей пористостью, размерами пор и глубиной проникновения продуктов горения в глубь конденсированной фазы. Так как абсолютно газонепроницаемых порохов на основе НЦ нет, то глубина d искривленной поверхности горения, т. е. ее «изрытость» за счет горящих пор, будет определяться как общей пористостью η_0 , так и глубиной проникновения продуктов горения в глубь пористой конденсированной фазы. Если время задержки воспламенения отдельной поры оценивать временем релаксации прогретого слоя, а глубину искривленной поверхности горения d определить через размеры пор в виде отношения $k = d/R_0$, то относительная скорость горения ξ при выполнении условия $\delta = \Delta/R_0 \leq 2$ будет равна [10]

$$\xi = \frac{1}{1 - \eta_0} \{1 + \eta_0 \Delta \bar{S}\} \quad (3)$$

где

$$\Delta \bar{S} = \eta_0 \frac{3}{4} \left[4k - 4(k+1)\delta + (k+3)\delta^2 - \frac{2}{3}\delta^3 \right].$$

Анализ выражения (3) показывает, что за счет горения по порам, т. е. при $\eta_0 > 0$ и $\Delta \bar{S} > 0$ относительная скорость горения $\xi \geq 1$. Рис. 2 иллюстрирует изменение относительной скорости горения при различных начальных пористостях η_0 конденсированной фазы для пор одного размера, равномерно распределенных по объему порохового элемента.

Предположим, что при неизменной рецептуре (составе) для непористой структуры значение константы u_1 такое же, как и для пористой. В этом случае увеличивается показатель

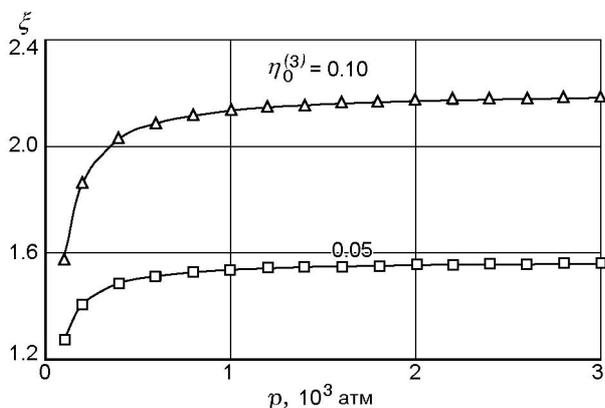


Рис. 2. Изменение относительной скорости горения в зависимости от давления ($R_0^{(3)} = 20 \text{ мкм}$)

ν в законе горения при высоких давлениях за счет увеличения эффективной поверхности горения $\Delta \bar{S} > 0$ [10]:

$$\nu_n = 1 + \Delta \nu_n, \quad \Delta \nu_n = \frac{\ln \xi}{\ln p}. \quad (4)$$

Из соотношения (4) следует, что при горении пористых НЦ-порохов, когда $\xi > 1$ и $\Delta \bar{S} > 0$, показатель $\nu_n \geq 1$.

Экспериментально было установлено, что при горении пористых пироксилиновых порохов в динамических условиях горения, т. е. при горении в замкнутом или полужамкнутом объеме, происходит необратимое уплотнение конденсированной фазы, т. е. удельная плотность топливных элементов увеличивается, и структура фазы изменяется. При этом прослеживаются два характерных участка по давлению, на которых динамика уплотнения существенно различна. На первом участке подъема давления горения до некоторого давления p^* происходит только обратимое уплотнение, т. е. порох ведет себя как упругое тело. На втором участке, на котором давление горения превышает значение p^* , происходит необратимое уплотнение конденсированной фазы и $\rho_n \rightarrow \rho_0$. На основе имеющихся экспериментальных данных была построена феноменологическая модель уплотнения конденсированной фазы в динамических условиях горения. Если ввести в рассмотрение относительное уплотнение этой

фазы $z = \frac{\rho_n - \rho_n^0}{\rho_0 - \rho_n^0}$ ($0 \leq z \leq 1$), то его изменение, характеризующее уплотнение конденсированной фазы с давлением, будет определяться системой уравнений [10]:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dp} &= \frac{z^*}{p^*}, & p \leq p^*, \\ \frac{dz}{dp} &= \frac{z - z^2}{(1 - z^*)p^*}, & p > p^*. \end{aligned} \quad (5)$$

Первое уравнение (5) описывает обратимое уплотнение до давления p^* , второе — необратимое уплотнение при $p > p^*$. Величина z^* соответствует уплотнению при $p = p^*$. На рис. 3 приведена зависимость относительного уплотнения $z^* = z(p/p^*)$ при различных начальных значениях z^* , соответствующих давлению p^* . Значения p^* определяются многими факторами, такими как исходная пористость

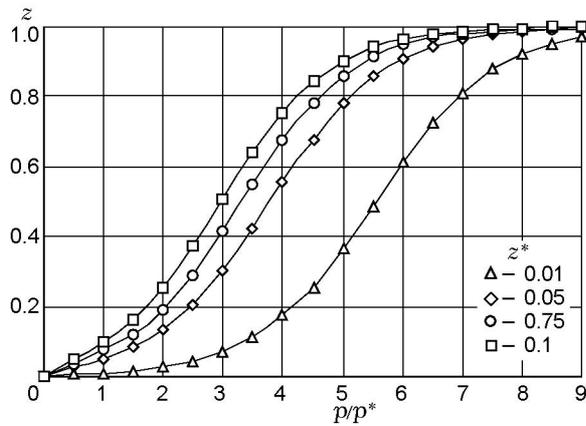


Рис. 3. Изменение относительного уплотнения в зависимости от давления ($R_0^{(3)} = 20$ мкм, $\eta_0^{(3)} = 0.10$)

η_0 , начальная температура, остаточные концентрации воды и спиртоэфира в топливных элементах и т. д., которые определяют физико-механические характеристики пороховых элементов.

Так как в процессе горения при динамическом росте давления происходит уплотнение, то соответственно изменяется эффективная поверхность горения, что влечет изменение линейной скорости горения и показателя в законе горения (1). На рис. 4 показано изменение относительной скорости горения от давления $\xi = \xi(p)$ при различных начальных температурах. Видно, чем выше начальная температура, тем интенсивнее процесс уплотнения, который ведет к уменьшению текущей пори-

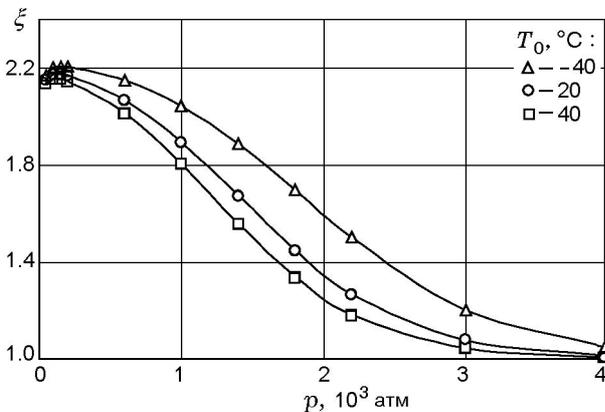


Рис. 4. Изменение относительной скорости горения в зависимости от давления при различных начальных температурах теплового элемента ($\eta \approx 0.06$, $R_0 = 50$ мкм)

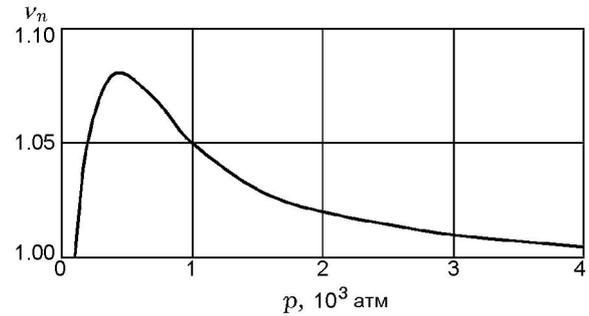


Рис. 5. Изменение показателя ν_n в законе горения (1) для пористого пороха ($\eta \approx 0.06$, $R_0 = 50$ мкм)

стости и тем самым к убыванию избыточной поверхности горения ΔS . Следовательно, скорость горения пористого пороха по мере уплотнения стремится к скорости горения непористого пороха, т. е. $u_n \rightarrow u_0$. Так как относительная скорость горения является функцией давления, то и показатель в законе скорости горения (1) должен быть функцией давления, что и видно из формулы (4). На рис. 5 приведено изменение показателя ν_n в законе горения НЦ-пористого пороха с учетом уплотнения конденсированной фазы в динамических условиях горения.

Данная модель горения применима и для частично или полностью газопроницаемых конденсированных систем на основе НЦ и описывает основные закономерности их горения. Моделирование проводилось для конденсированной системы с удельной плотностью $\rho_n^0 \approx 1$ г/см³ и газопроницаемостью порядка 10^{-2} Д. Так как в этом случае пористость велика, то показатель в законе скорости возрастает до 1.4. Глубина искривленности фронта горения для газопроницаемых конденсированных систем характеризуется значениями $k = 16 \div 20$ до момента начала необратимого уплотнения. После этого показатель резко уменьшается, приближаясь к единице при росте удельной плотности к предельно возможной, а линейная скорость существенно падает и $u_n \rightarrow u_0$.

Большое значение при практическом применении НЦ-порохов играет температурный коэффициент скорости горения, который определяет изменение баллистических характеристик при изменении температуры заряда. Так, при прочих равных условиях изменение максимального давления огнестрельного оружия при отклонении начальной температуры заряда от базовой температуры 15 °С можно оценить по формуле

$$p_m(T) = K_f p_m(15) e^{2\beta(T-15)}. \quad (6)$$

Здесь β — температурный коэффициент линейной скорости горения, $K_f = f(T)/f(15)$ — относительное изменение силы пороха с изменением начальной температуры.

Для практических целей влияние начальной температуры на линейную скорость горения принято учитывать по формуле, которая позволяет определить изменение скорости горения с температурой T относительно некоторой базовой температуры T_0 :

$$u(T) = u(T_0) e^{\beta(T-T_0)}. \quad (7)$$

Из (7) видно, что для непористых НЦ-порохов, для которых $\beta > 0$, увеличение температуры приводит к возрастанию скорости горения, а уменьшение — к соответствующему падению скорости. Но для пористых НЦ-порохов и данная модель, и экспериментальные данные указывают на нетривиальное поведение скорости горения при изменении начальной температуры топливных элементов. Физически это можно объяснить результирующим действием двух факторов. При росте начальной температуры T_0 закон (7) предполагает увеличение линейной скорости горения. Но для пористого НЦ-пороха с увеличением температуры происходит более интенсивное уплотнение конденсированной фазы, так как нитроцеллюлоза является полимером, пластические свойства которого очень чувствительны к температуре. Уплотнение приводит к резкому уменьшению избыточной поверхности горения $\Delta \bar{S}$ и тем самым вызывает падение относительной линейной скорости горения. Обратная картина наблюдается при понижении начальной температуры топливных элементов. Таким образом, при высоких начальных температурах ($T > T_0$) увеличение скорости горения u_0 ($u_0(T) > u_0(T_0)$) компенсируется уменьшением избыточной поверхности горения $\Delta \bar{S}$ ($\Delta \bar{S}(T) < \Delta \bar{S}(T_0)$), а при низких начальных температурах ($T < T_0$) уменьшение скорости горения u_0 ($u_0(T) < u_0(T_0)$) компенсируется избыточной поверхностью горения $\Delta \bar{S}$ ($\Delta \bar{S}(T) > \Delta \bar{S}(T_0)$). Если обозначить через β_0 температурный коэффициент скорости горения непористого пороха, то температурный коэффициент скорости горения пористого пороха можно оценить следующим выражением [10]:

$$\beta = \beta_0 + \Delta\beta, \quad \Delta\beta = \frac{1}{T - T_0} \ln \left(\frac{\xi(T, p)}{\xi(T_0, p)} \right). \quad (8)$$

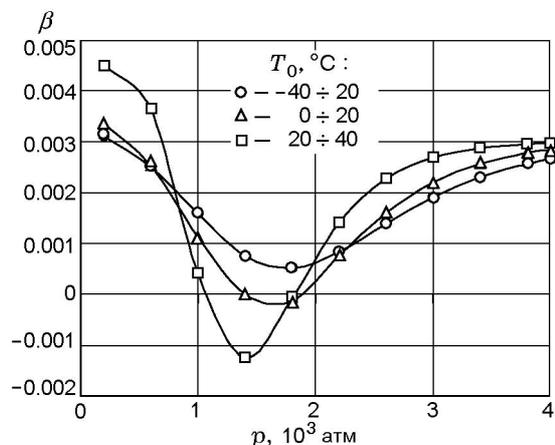


Рис. 6. Изменение текущего температурного коэффициента скорости горения в различных интервалах начальной температуры ($\eta \approx 0.05$, $R_0 = 10$ мкм)

Структурная составляющая температурного коэффициента скорости горения $\Delta\beta$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от отношения $\frac{\xi(T, p)}{\xi(T_0, p)}$, которое может быть как больше, так и меньше единицы. Если с ростом температуры в процессе горения в динамических условиях уплотнение идет более интенсивно, чем увеличение скорости горения, то величина β будет уменьшаться. На рис. 6 показано изменение текущего температурного коэффициента скорости горения в зависимости от давления пористого НЦ-пороха при $\eta_0 \approx 0.05$, $R_0 = 10$ мкм и $\beta_0 = 0.003$ град⁻¹. Видно, что значения температурного коэффициента линейной скорости горения изменяются довольно существенно. Такое поведение температурного коэффициента линейной скорости горения неоднократно отмечалось при исследовании горения пористых пироксилиновых порохов в динамических условиях манометрической бомбы.

Из изложенного следует, что регулируемая пористость является одним из действенных средств управления закономерностями горения НЦ-порохов в динамических условиях. Необходимая пористость может быть получена различными способами, в том числе и порообразователями, а физико-механические характеристики пороховых элементов могут быть изменены в довольно широком диапазоне различными технологическими добавками без значительного снижения энергетических характеристик пороха. Кроме этого, введение в состав

пороховых элементов различных кристаллических наполнителей, которые химически инертны к пороховой основе, также может приводить к эффектам, которые присущи пористым порохам. Представленные феноменологические модели полностью базируются на экспериментальных данных горения образца бесканального высокоазотного пироксилинового пороха цилиндрической формы диаметром ≈ 5 мм в условиях динамического роста давления манометрической бомбы (камеры сгорания). Для испытаний использовались пороховые элементы различной начальной пористости, $0.02 \div 0.12$. Плотности заряжания позволяли достигать максимального давления до 6 000 атм. Пороха сжигались в диапазоне начальных температур $-60 \div 80$ °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Граве И. П.** Внутренняя баллистика. Пиростатика. Л.: Артиллерийская акад. им. Ф. Дзержинского, 1938.
2. **Серебряков М. Е.** Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. М.: Оборонгиз, 1962.
3. **Corner J.** Theory of the Interior Ballistics of Guns. New York; London, 1950.
4. **Андреев К. К.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
5. **Андреев К. К., Беляев А. Ф.** Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
6. **Роговин З. А.** Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
7. **Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. И., Сулимов А. А., Чуйков С. В.** Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
8. **Аксенов В. С., Когарко С. М., Леонов Г. Н., Любимов А. В., Парфенов А. К., Чиков В. М.** О возможном механизме горения топлив (порохов) с несвязанной пористостью // Тез. докл. 5-го Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. ИХФ АН СССР, 1977. С. 35–36.
9. **Аксенов В. С., Борисов В. А., Леонов Г. Н., Любимов А. В., Парфенов А. К., Чиков В. М.** Модель горения конденсированных систем с несвязанной пористостью // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 1. С. 140–143.
10. **Леонов Г. Н.** Влияние пористости на закономерности горения конденсированных систем // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Новосибирск: Наука, 2001. С. 84–94.

*Поступила в редакцию 18/IX 2007 г.,
в окончательном варианте — 5/III 2008 г.*